

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

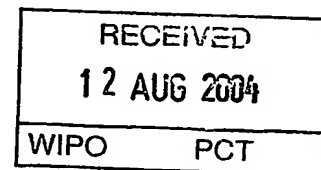
23. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-177911  
[ST. 10/C]: [JP 2003-177911]



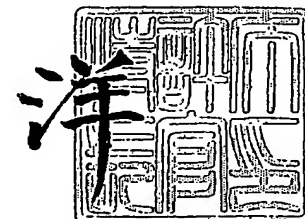
出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3066917

【書類名】 特許願

【整理番号】 254874

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G02F 1/01  
G02B 5/20  
H01L 21/027  
G03F 7/20

【発明の名称】 化学センサ、化学センサ装置

【請求項の数】 22

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 黒田 亮

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 山田 朋宏

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100105289  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長尾 達也

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 038379  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703875

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学センサ、化学センサ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 センサ材料を含むセンサ媒体面を伝播させた表面プラズモンポラリトン波の強度によって、前記センサ材料の被検物との反応の検出に用いる化学センサであって、

前記センサ媒体が、周期構造と該周期構造上に設けられセンサ材料を有し、前記周期構造とセンサ材料とが接する界面に照射された照射光によって発生する表面プラズモンポラリトン波の波長の整数倍が、前記周期構造の周期と、略一致することを特徴とする化学センサ。

【請求項 2】 前記センサ材料が、バイオセンサ材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の化学センサ。

【請求項 3】 前記周期構造が、金属膜に所定の周期で設けられた複数の開口で構成され、該開口の大きさが前記照射光の光の波長よりも小さいことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の化学センサ。

【請求項 4】 前記開口が、略円または略多角形の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における 2 次元配列であることを特徴とする請求項 3 に記載の化学センサ。

【請求項 5】 前記開口が、スリット状の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における 1 次元配列であることを特徴とする請求項 3 に記載の化学センサ。

【請求項 6】 前記スリット状の形状を有する開口のうち、隣接する 2 つの開口を通る周回距離が、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の略整数倍であることを特徴とする請求項 5 に記載の化学センサ。

【請求項 7】 前記金属膜に所定の周期で設けられた複数の開口からなる周期構造が、複数組合わされた構成を有し、該複数の周期構造のそれぞれの開口の大きさ及び／または間隔と、それらの配列方向が、同じかまたは異なるように構成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の化学センサ。

【請求項 8】 前記周期構造が、金属膜に所定の周期で設けられた少なくとも

1つ以上の開口と該金属膜に設けられた少なくとも1つ以上の凹部または凸部で構成され、該開口の大きさが前記照射光の光の波長よりも小さいことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化学センサ。

【請求項9】前記開口及び前記凹部または凸部が、略円または略多角形の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における2次元配列であることを特徴とする請求項8に記載の化学センサ。

【請求項10】前記2次元配列が、前記開口を中心として前記凹部または凸部を同心円状に配置した配列であることを特徴とする請求項9に記載の化学センサ。

【請求項11】前記開口及び前記凹部または凸部が、スリット状の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における1次元配列であることを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載の化学センサ。

【請求項12】前記スリット状の形状を有する開口のうち、隣接する2つの開口を通る周回距離が、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の略整数倍であることを特徴とする請求項11に記載の化学センサ。

【請求項13】前記金属膜が、金、銀、銅、アルミニウムのいずれかの単体金属、もしくはそれらの合金の膜であることを特徴とする請求項3～12のいずれか1項に記載の化学センサ。

【請求項14】前記周期構造が、基板上に所定の周期で設けられた複数の金属微粒子で構成され、前記金属微粒子の大きさが照射光の波長よりも小さいことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化学センサ。

【請求項15】前記金属微粒子の周囲の周回距離が、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の略整数倍であることを特徴とする請求項14に記載の化学センサ。

【請求項16】前記センサ媒体が、前記周期構造と該周期構造上に設けられセンサ材料に対する基板を有し、該基板がプリズムで構成されていることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の化学センサ。

【請求項17】請求項1～16のいずれか1項に記載の化学センサと、該化学センサに光を照射する光源と、該化学センサを透過しまたは反射する光を検出

する光検出器と、を有することを特徴するセンサ装置。

【請求項 18】前記光検出器が、分光器を含むことを特徴する請求項 17 に記載の化学センサ装置。

【請求項 19】前記光検出器が、バンドパスフィルタを透過させて検出する手段を有することを特徴する請求項 18 に記載の化学センサ装置。

【請求項 20】前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製されるマイクロ化学分析システムに一体化されていることを特徴とする請求項 17～19 のいずれか 1 項に記載の化学センサ装置。

【請求項 21】前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製される DNA チップに一体化されていることを特徴とする請求項 17～19 のいずれか 1 項に記載の化学センサ装置。

【請求項 22】前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製されるプロテインチップに一体化されていることを特徴とする請求項 17～19 のいずれか 1 項に記載の化学センサ装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化学センサ、化学センサ装置に関し、特に、医療や健康診断、食品の検査に用いられるバイオセンサを含む化学センサ、化学センサ装置に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年医療における診断や食品の検査等における需要がますます増大し、小型で高速センシング、低コストなバイオセンサの開発が求められている。このため、電極や FET を用いた電気化学的検出を行うバイオセンサが開発されてきた。

また、さらなる集積化、低コスト、測定環境を選ばないセンサが求められ、表面プラズモン共鳴をトランスジューサとして用いたバイオセンサが有望視されている。これは、全反射型プリズム表面に設けた金属薄膜に発生させた表面プラズモン共鳴を用い、抗原抗体反応における抗原の吸着の有無など、物質の吸着の有

無を検出するものである。

#### 【0003】

また、従来においては、特許文献1、特許文献2等に示されているような、金属フィルムに周期的開口や周期的に変化する表面形状を設け、開口を通じる光伝送を強化する光伝送装置等が提案されている。

#### 【0004】

【特許文献1】特開平11-72607号公報

【特許文献2】特開2000-171763号公報

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の表面プラズモン共鳴センサにおいても、光源の低ノイズ化、検出信号処理等の種々の高感度化の試みがなされてきたが、医療や健康診断や食品検査が高度化するにつれて、化学センサに対してもさらなる高感度化が求められており、それらは限界に近づきつつある。

#### 【0006】

そこで、本発明は、上記課題を解決し、センサ感度のさらなる向上を図ることが可能となる化学センサ、化学センサ装置を提供することを目的としている。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、以下のように構成した化学センサ、化学センサ装置を提供するものである。

すなわち、本発明の化学センサは、センサ材料を含むセンサ媒体面を伝播させた表面プラズモンポラリトン波の強度によって、前記センサ材料の被検物との反応の検出に用いる化学センサであって、前記センサ媒体が、周期構造と該周期構造上に設けられセンサ材料を有し、前記周期構造とセンサ材料とが接する界面に照射された照射光によって発生する表面プラズモンポラリトン波の波長の整数倍が、前記周期構造の周期と、略一致するように構成されていることを特徴としている。

本発明によれば、このように、上記周期構造の周期が、該周期構造とセンサ材

料との界面に生じる表面プラズモンポラリトン波（以下、SPP波と記す）の波長の整数倍と略一致するように構成することを特徴とするものであり、その周期構造の構成としては、例えば、上記金属薄膜上に微小開口アレイや微小凹凸構造アレイを設けた構成、あるいは、基板上に金属微粒子アレイを設けた構成、等を探ることができ、これらに光を入射し、その透過光や反射光を検出することで、高感度な化学センサを実現することが可能となる。

これを、例えば、金属薄膜上に微小開口を形成した構成を例に採れば、該金属薄膜の上側の面内を伝搬するSPP波が共鳴的に位相を揃え、振幅を増大させて微小開口に集まるようになるため、微小開口の下側で散乱されて生じる透過光は、微小開口に直接照射され透過する成分よりも、金属薄膜の上側の面内を長い距離にわたって伝搬してきたSPP波に由来する成分が大半となる。SPP波は、金属薄膜とセンサ材料の界面を伝搬する際に、センサ材料の誘電率変化や膜厚変化、すなわち、センサ材料と被検査物との反応の程度に応じた波長変化を伴っている。したがって、上記の透過光を検出することでセンサ材料と被検査物との反応の程度の情報を有するSPP波に由来する成分を、選択的に検出することができるため、高感度の検出を実現することが可能となる。

さらに、例えば、隣接する2つの開口を通る周回距離がSPP波の波長の略整数倍となるように構成することで、一つの微小開口を通過していったん金属薄膜の下面側に伝搬し、隣の微小開口を通過して金属薄膜の上面側に再び戻って来るSPP波の位相と金属薄膜の上側の面内を伝搬するSPP波の位相とが一致し、透過光強度スペクトルにおける共鳴ピークの高さが更に高くなる一方、幅が狭くなる。この結果、センサ材料と被検査物との反応による共鳴ピークの位置変化に対する透過光強度の変化量が大きくなるため、センサ感度をさらに向上させることができる。

#### 【0008】

このような本発明においては、さらに具体的には、つぎのような構成を探ることができる。

すなわち、本発明の化学センサは、前記センサ材料を、バイオセンサ材料で構成することができる。



また、本発明の化学センサは、前記周期構造が、金属膜に所定の周期で設けられた複数の開口で構成され、該開口の大きさが前記照射光の光の波長よりも小さくした構成をとることができる。

また、本発明の化学センサは、前記開口が、略円または略多角形の形状を有し、これらの周期的な配列を、該金属膜面内における 2 次元配列とすることができる。

また、本発明の化学センサは、前記開口が、スリット状の形状を有し、これらの周期的な配列を、該金属膜面内における 1 次元配列とすることができる。

また、本発明の化学センサは、前記スリット状の形状を有する開口のうち、隣接する 2 つの開口を通る周回距離を、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の略整数倍とした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサは、前記金属膜に所定の周期で設けられた複数の開口からなる周期構造が、複数組合わされた構成を有し、該複数の周期構造のそれぞれの開口の大きさ及び／または間隔と、それらの配列方向が、同じかまたは異なるようにした多チャンネル媒体を備えた化学センサを構成することができる。

また、本発明の化学センサは、前記周期構造が、金属膜に所定の周期で設けられた少なくとも 1 つ以上の開口と該金属膜に設けられた少なくとも 1 つ以上の凹部または凸部で構成され、該開口の大きさが前記照射光の光の波長よりも小さくした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサは、前記開口及び前記凹部または凸部が、略円または略多角形の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における 2 次元配列とすることができる。

また、本発明の化学センサは、前記 2 次元配列が、前記開口を中心として前記凹部または凸部を同心円状に配置した配列とすることができる。

また、本発明の化学センサは、前記開口及び前記凹部または凸部が、スリット状の形状を有し、これらの周期的な配列が、該金属膜面内における 1 次元配列とすることができる。

また、本発明の化学センサは、前記スリット状の形状を有する開口のうち、隣接する 2 つの開口を通る周回距離が、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の

略整数倍とした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサは、前記金属膜が、金、銀、銅、アルミニウムのいずれかの単体金属、もしくはそれらの合金の膜で構成することができる。

また、本発明の化学センサは、前記周期構造が、基板上に所定の周期で設けられた複数の金属微粒子で構成され、前記金属微粒子の大きさが照射光の波長よりも小さくした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサは、前記金属微粒子の周囲の周回距離が、前記表面プラズモンポラリトン波の波長の略整数倍とした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサは、前記センサ媒体の基板をプリズムとした構成を採ることができる。

また、本発明の化学センサ装置は、上記したいずれかの化学センサと、該化学センサに光を照射する光源と、該化学センサを透過しまたは反射する光を検出する光検出器と、を有することを特徴としている。

また、本発明の化学センサ装置は、前記光検出器が、分光器を含む構成とすることができる。

また、本発明の化学センサ装置は、前記光検出器が、バンドパスフィルタを透過させて検出する手段を有する構成とすることができる。

また、本発明の化学センサ装置は、前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製されるマイクロ化学分析システムに一体化された構成とすることができる。

また、本発明の化学センサ装置は、前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製されるDNAチップに一体化された構成とすることができる。

また、本発明の化学センサ装置は、前記センサ媒体が、半導体プロセスを用いて作製されるプロテインチップに一体化された構成とすることができる。

#### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態における化学センサ装置のセンサ媒体を図1、図2を用いて説明する。

ここで、化学センサ装置は、被検査物に接触して検出対象物と反応するセンサ

材料と、接触前後のセンサ材料の変化を、光学的その他の方法により測定する測定器を含んで構成される。センサ材料は、場合によっては測定器部分から離れて被検査物に曝されるので、適当な担体上に保持されており、その部分はセンサ媒体と呼ばれる。

#### 【0010】

図1は、本実施の形態における化学センサ装置に用いるセンサ媒体の構成を示す断面図である。

図1において、101は透明基板、102は金属薄膜、103は微小開口、104はセンサ材料である。本実施の形態におけるセンサ媒体は、透明基板101上に、微小開口103を有する金属薄膜102と、この金属薄膜102上に設けられたセンサ材料104とで構成されている。金属薄膜102には、微小開口103が、金属薄膜面内の1つの方向、すなわち図1に示すx方向に周期配列して設けられている。ここで、金属薄膜102の厚さは10～500nm程度である。

#### 【0011】

図2は、この微小開口103が、周期配列している様子を上面から見た構成を示している。

図2(a)では、金属薄膜201中に微小スリット開口アレイ202が各開口の短辺を図中x方向に、長辺をy方向に揃え、x方向に周期配列して形成した構成例が示されている。

ここで、開口103の各々は、金属薄膜面内でx方向に直交するy方向の大きさがx方向の大きさよりも大きいスリット状の開口である。

また、図2(b)には、金属薄膜201中に微小開口2次元アレイ203がx方向、y方向それぞれに周期配列して形成した構成例が示されている。

#### 【0012】

微小開口103のx方向の幅d（微小スリット開口アレイ202のx方向の幅および微小開口2次元アレイ203のx方向の幅、y方向の幅）は、後述する照射光の波長よりも小さい値である1～200nmから選択される値である。

また、微小開口の周期配列のピッチpは、金属薄膜102とセンサ材料104

の境界面に光を照射したとき生じる表面プラズモンポラリトン（SPP）波の波長に略一致させた値である。

このSPP波の波長 $\lambda_{sp}$ は、

$$\lambda_{sp} = \lambda \sqrt{\frac{\epsilon_m + \epsilon_s}{\epsilon_m \cdot \epsilon_s}} \quad (\text{式1})$$

で表される。ただし、 $\lambda$ ：照射光の波長、 $\epsilon_m$ ：金属薄膜の誘電率、 $\epsilon_s$ ：金属薄膜との境界面から見たセンサ材料の実効的な誘電率である。

#### 【0013】

金属薄膜102の上にはセンサ材料104の薄膜が設けられている。

センサ材料104は、センサ媒体が被検査物に触れたときに、それに含まれる検出対象物質を表面吸着や化学結合などによって固定する。あるいは、センサ材料104は、構成成分の一部が検出対象物質と結合して解離するものであってもよい。本実施の形態においては、センサ材料は検出対象物質の結合、または構成成分の解離によって、光に対する誘電率（屈折率や吸収率など）が変化する材料で構成される。

#### 【0014】

ここで、本発明の化学センサの動作原理を図1、図3、図4を用いて説明する。

図1において、図中、上方向から下方向（+z方向）に向かって入射光105を微小開口103の配列に入射させる。このとき、微小開口103が形成されている金属薄膜102の角部107で光が散乱され、金属薄膜102とセンサ材料104の境界面にSPP波が励起され、金属薄膜102の上側の面内を周囲に伝搬する。その際、微小開口103の周期配列のピッチpがSPP波の波長の整数倍に一致していると、微小開口103の周期配列におけるそれぞれの角部で励起され、金属薄膜102の上側の面内を伝搬するSPP波同士の位相が揃い、SPP波の振幅が大きくなる。この結果、金属薄膜102の上側の面内を伝搬するSPP波のうち、微小開口103内へ回り込む成分や微小開口103を上側から下側へ近接場光のしみ出しにより金属薄膜102の下側の面内のSPP波を励起する成分が増大するため、これらのSPP波が微小開口103の下側で散乱されて生じる透過光106の光量が増大する。

## 【0015】

本実施の形態におけるセンサ媒体の透過光強度スペクトルの一例を、図3の実線に示す。実線は、センサ材料が反応を起こす前のスペクトルを表す。図1に示したセンサ媒体を被検査液、被検査気体等の被検査物に接触させ、センサ材料と被検査物とを反応させる。反応後の透過スペクトルを図3の破線で示す。

このように、反応によってスペクトルが変化するのは、以下の理由による。センサ材料と被検査物とが反応することにより、金属薄膜102上のセンサ材料104薄膜の膜厚が変化したり、センサ材料104そのものの誘電率が変化することにより、金属薄膜102との境界面から見た実効的な誘電率 $\epsilon_s$ が変化する。このため、式1の関係からわかるように励起されるSPP波の波長 $\lambda_{sp}$ が変化する。この変化により、図3に一例を示すように透過光強度スペクトルの共鳴ピークの位置が変化する。

## 【0016】

この共鳴ピークの位置の変化を、例えば、入射光として、波長スペクトル幅の広い光を入射させ、分光器を通してスペクトル形状を検出するようにしても良いし、また、図3に波長 $\lambda_0$ で示したように、共鳴ピークの中心波長、すなわちSPP波の波長から少し波長をずらした単色光を照射し、透過光強度が矢印のように変化するのを検出するようにしても良い。後者の場合は、分光器が不要で、装置がコンパクトになるという効果を有している。

## 【0017】

上記の反応を起こすセンサ材料の具体例としては、

- (1) 被検査物中に含まれる抗原物質に対し、特異的に結合を生じる抗体物質をセンサ材料としたもの、
- (2) 被検査物中に含まれる測定対象類似物質と酵素との複合体をセンサ材料とし、測定対象物質である抗原が複合体に接触することにより、複合体が解離し、酵素と測定対象物質との抗原抗体複合体が形成されるもの等、

センサ材料と被検査物とが反応して、膜厚変化、屈折率変化等、金属薄膜の境界面から見た実効的な誘電率に変化を起こすものであれば良く、酵素センサ、微生物センサ、オルガネラセンサ、組織センサ、免疫センサ、酵素免疫センサ、バ

イオアフィニティセンサ等のバイオセンサを含む化学センサで用いられる材料を用いることができる。

#### 【0018】

上記に説明した構成では、金属薄膜の上側の面内を伝搬する S P P 波が共鳴的に位相をそろえ、振幅を増大させて微小開口に集まるようになるため、微小開口の下側で散乱されて生じる透過光は、微小開口に直接照射され透過する成分よりも、金属薄膜の上側の面内を長い距離にわたって伝搬してきた S P P 波に由来する成分が大半となる。

S P P 波は、金属薄膜とセンサ材料の界面を伝搬する際に、センサ材料の誘電率変化や膜厚変化、すなわち、センサ材料と被検査物との反応の程度に応じた波長変化を伴っている。

したがって、上記の透過光を検出することでセンサ材料と被検査物との反応の程度の情報を有する S P P 波に由来する成分を選択的に検出することができるため、高感度の検出が実現される。

#### 【0019】

ここで、さらに、隣接する 2 つの開口を通る周回距離が S P P 波の波長の略整数倍である場合、一つの微小開口を通過していったん金属薄膜の下面側に伝搬し、隣の微小開口を通過して金属薄膜の上面側に再び戻って来る S P P 波の位相と金属薄膜の上側の面内を伝搬する S P P 波の位相とが一致し、図 3 に一例を示した透過光強度スペクトルにおける共鳴ピークの高さがさらに高くなる一方、幅が狭くなる。この結果、センサ材料と被検査物との反応による共鳴ピークの位置変化に対する透過光強度の変化量が大きくなるため、センサ感度をさらに向上させることが可能となる。

#### 【0020】

つぎに、上記した周回距離について、図 4 を用いて説明する。

図 4 の点線に隣り合う開口を通過して周回する S P P 波の伝搬経路を示す。

図 4 には、矢印で示した時計周りの方向に周回するように S P P 波が伝搬する様子を示したが、反時計周りに伝搬する S P P 波も同様に存在する。

ここで、隣接する 2 つの開口を通る周回距離としては、金属薄膜 102 上面と

センサ材料 104 が接する界面である A 部分 401 の長さ、B 部分 402・D 部分 404 に示した微小開口 103 内部の伝搬長と、金属薄膜 102 下面と透明基板 101 との界面である C 部分 403 の長さの和から求められる。

#### 【0021】

このうち、SPP 波に対する A 部分 401 と C 部分 403 の実効的な長さは、式 1 において、 $\epsilon_s$  に膜厚を考慮したセンサ材料と透明基板材料の誘電率を入れることにより求められる。

また、B 部分 402 と D 部分 404 の実効的な長さは、金属薄膜材料と微小開口形状（開口幅と金属薄膜厚さ）から求められる。これらの長さの和を周回距離とする。周回距離を SPP 波の波長の整数倍に合わせるためには、金属薄膜の厚さ  $t$  を調整すれば良い。

#### 【0022】

以上の説明では、SPP 波を励起し、金属薄膜面内に伝搬させる構造として、図 2 に示した微小スリット開口アレイや微小開口 2 次元アレイを例に挙げて説明した。しかしながら、本発明の概念はこれに限定されるものでなく、開口アレイの代わりに金属薄膜を非貫通の凹凸アレイでも良い。また、微小開口 2 次元アレイの逆転構造である金属微粒子アレイでも良い。

また、以上の説明では、微小開口を透過した光を検出する例を示したが、本発明の概念はこれに限定されるものでなく、入射光が微小開口に当たって反射する光を検出してもよい。しかしながら、反射光を検出する構成と比較して、微小開口を透過した光を検出するほうが、迷光の影響を受けにくく、信号強度の  $S/N$  比を向上させる上で有利である。

#### 【0023】

##### 【実施例】

以下に、本発明の実施例における化学センサ装置、及びそのアレイ形状等について説明する。

##### 〔実施例 1〕

図 5 に、本発明の実施例におけるセンサ媒体を用いた化学センサ装置の構成を示す。

図5において、501はタングステンランプ、502はコリメータレンズ、503はセンサ媒体、504は分光器である。同図において、タングステンランプ501からの白色光をコリメータレンズ502でほぼ平行光に直し、センサ媒体503に入射させる。センサ媒体503を透過した透過光を分光器504に入射し、スペクトル分解したものをマルチチャンネルアナライザ505で検出し、スペクトル情報を得る。

#### 【0024】

センサ媒体における金属薄膜（図1の102）の材料としては、金属一般から選択されるが、特に、金や銀、銅、アルミニウムは発生する表面プラズモンの強度が大きく、本実施例に好適である。中でも、金は可視域全般にわたって局在プラズモン共鳴に起因するピークを有するため、可視光を用いて検出するセンサを構成するには最適である。また、所定の構成比とした金、銀、銅、アルミニウム間の合金を用いることにより、ピークの位置を近紫外領域から近赤外領域の間で調整することが可能である。

#### 【0025】

センサ材料（図1の104）としては、センサ材料と被検査物とが反応して、膜厚変化、屈折率変化、吸収スペクトル変化、蛍光スペクトル変化を起こすものであれば良く、酵素センサ、微生物センサ、オルガネラセンサ、組織センサ、免疫センサ、酵素免疫センサ、バイオアフィニティセンサ等のバイオセンサを含む化学センサで用いられる材料を用いることができる。

#### 【0026】

つぎに、図6、図7を用いて本実施例におけるセンサ媒体の作製法について説明する。

図6において、まず、石英基板601を準備し（図6（a））、この石英基板601上にスパッタ法を用いて、金属薄膜602を膜厚50nmに成膜する（図6（b））。

つぎに、その上に電子線レジスト603をスピコートで膜厚10nmに成膜し（図6（c））、ついで、電子ビーム描画装置で露光し、現像後、 $L/S = 20\text{nm}/20\text{nm}$ のレジストパターンを得る（図6（d））。



その後、金属薄膜 602 をエッチングし（図 6（e））、レジストを除去して、開口幅 20 nm / 開口間隔 20 nm の微小開口 604 を形成する（図 6（f））。

最後に、金属薄膜 602 に表面処理を行ったのち、センサ材料 605 を結合させる（図 6（g））。

なお、ここでは電子線描画装置による微小開口パターンの作製方法を説明したが、この他、集束イオンビーム加工装置、走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡、近接場光学顕微鏡の原理を応用した各種走査プローブ加工装置、X線露光装置、EUV露光装置、電子ビームステッパを用いて作製しても良い。

また、特開平 11-14505 号公報に記載の近接場光を用いた露光装置や、図 7 に示すようなナノモールド法、熱可塑性樹脂や光硬化樹脂を用いたナノインプリント法を用いて作製すれば、簡便で低コストのセンサ媒体が実現できる。

#### 【0027】

つぎに、図 7 によって、ナノモールド法によるセンサ媒体の作製法について説明する。

図 7 において、石英基板 701 上に厚さ 50 nm の金属薄膜 702 を形成する（図 7（a））。

つぎに、SiC の表面に電子線描画装置等を用いて  $L/S = 20 \text{ nm} / 20 \text{ nm}$  のパターンを形成したレプリカ原盤 703 を金属薄膜 702 表面に荷重を加えて圧着させた後（図 7（b）、図 7（c））、レプリカ原盤 703 を剥がし（図 7（d））、微小開口 704 を形成する（図 7（e））。

なお、ここで、微小開口パターンのアレイ形状として、図 2 に示したスリット開口アレイや微小開口 2 次元アレイが例として挙げられるが、2 次元アレイとしては、図 2（b）に示したピッチが SPP 波の波長に略一致させた四角格子でも良いし、その他、ピッチを SPP 波の波長に略一致させた三角格子でも良い。

#### 【0028】

##### 〔実施例 2〕

図 8 に、本発明の実施例 2 におけるセンサ媒体の金属薄膜上に設けるパターンアレイ形状の構成を示す。図 8（a）はその断面図であり、図 8（b）（c）は

上面図である。

図 8 において、金属薄膜 801 の中心に微小開口 802 を有し、その周囲に SPP 波の波長にほぼ一致した周期の微小凹凸構造アレイ 803 が設けられている。微小凹凸構造アレイ 803 としては、図 8 (b) に示すような中心の微小開口 802 のまわりに同心円状の微小凹凸アレイ 804 を設けたものや、図 8 (c) に示すような微小開口 802 のまわりに 2 次元微小凹凸アレイ 805 を設けた例が考えられる。

#### 【0029】

このように、微小開口の周囲に微小凹凸アレイを配置することで、金属薄膜とセンサ材料の境界面を SPP 波の形で伝搬することなしに、微小開口を直接透過する直接光の影響を低減し、金属薄膜とセンサ材料の境界面を伝搬した SPP 波が微小開口に集められて微小開口を透過するため、信号検出の S/N を向上させることができる。

#### 【0030】

##### [実施例 3]

図 9 に、本発明の実施例 3 におけるセンサ媒体のパターンアレイ形状の構成を示す。図 9 (a) はその断面図であり、図 9 (b) は上面図である。

図 9 において、透明基板 901 の上に SPP 波の波長にほぼ一致した周期で 2 次元方向に金属微粒子アレイ 902 が設けられている。

このように、金属薄膜中に設けた微小開口アレイの代わりに、金属微粒子アレイを用いることで、伝搬損失が低減し、SPP 波が x y 平面内方向により遠くまで伝搬するようになるため、透過光強度スペクトルにおける共鳴ピークの Q 値が高くなる。この結果、信号検出の S/N を向上させることができる。

#### 【0031】

金属微粒子アレイにおける SPP 波伝搬のメカニズムとしては、一つの金属微粒子を伝搬する SPP 波（局在プラズモン）が端部で散乱され、隣の金属微粒子を伝搬する SPP 波を励起し、これがまた端部で散乱されるメカニズムの他、一つの金属微粒子の周囲を伝搬する SPP 波がその金属微粒子と隣の金属微粒子との間に生じる相互作用によって、隣の金属微粒子の周囲を伝搬する SPP 波を励

起するメカニズムが挙げられる。金属微粒子の周回距離を SPP 波の波長の整数倍に一致させることにより、金属微粒子の周囲を伝搬する SPP 波強度を増大させることが可能となるため、後者のメカニズムによる伝搬が増大することになる。

#### 【0032】

##### [実施例 4]

図 10 に、本発明の実施例 4 における基板にプリズム 1001 を用いたセンサ媒体の構成を示す。図 10 において、プリズム 1001 の上面に金属微粒子または、微小開口や微小凹凸構造を設けた金属薄膜 1002 が設けられ、さらにその上をセンサ材料 1004 が覆っている。ここで、金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造は、SPP 波の波長  $\lambda_{sp}$  に略一致した周期とする。

#### 【0033】

この金属微粒子アレイまたは微小開口アレイの構造に対して、プリズム 1001 側から光を照射する。この入射光 1003 の波面がプリズム 1001 上面で切られる間隔が金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造の配置周期と一致するように、入射光 1003 の波長  $\lambda$  及び入射角度  $\theta$  が

$$\lambda_{sp} \sim \lambda / n \cdot \sin \theta$$

となるように調整されている。ここで  $n$  はプリズムの屈折率である。

これにより、入射光 1003 がプリズム 1001 上面で効率的に SPP 波を励起することが可能となる。

#### 【0034】

検出信号としては、反射光 1004 のスペクトル分布を分光器を通して測定するようにしても良いし、入射光として少なくとも一波長以上の単色光を用い、反射光の強度を検出するようにしても良い。また、入射光の入射角度  $\theta$  を微小範囲で掃引し、反射光強度の  $\theta$  依存曲線におけるピーク位置のずれを検出するようにしても良い。後者は、クレッチマン配置 ATR 法の表面プラズモン共鳴 (SPR) センサと類似の構成であるが、これに SPP 波長の周期構造を加えることにより、より高感度の検出を可能にしたものである。

#### 【0035】

## 〔実施例 5〕

図 11 に、本発明の実施例 5 における金属薄膜 1101 中に複数のスリットや 2 次元の微小開口アレイ 1102～1106 を設けた、多チャンネルセンサ媒体の構成を示す。本実施例においては、開口の大きさおよびあるいは (and/or) 間隔が異なる周期的配列の組が複数、金属膜に設けられている。また、その中に開口の大きさおよびあるいは (and/or) 間隔が同じ周期的配列の組が含まれていてもよい。

## 【0036】

図 11 のセンサ媒体では、微小開口アレイ A (1102) と微小開口アレイ B (1103) の各開口の大きさ及び間隔がそれぞれ等しく、他の微小開口アレイ C、D、E の各開口の大きさ及び間隔は、A と B のそれとは異なっている。

## 【0037】

図 12 に、この多チャンネルセンサ媒体を用いて構成した多チャンネルセンサ装置の構成を示す。タングステンランプ 1201 からの光をコリメータレンズ 1202 でほぼ平行光に直し、多チャンネルセンサ媒体 1203 に入射する。多チャンネルセンサ媒体 1203 の各微小開口アレイを透過した複数の透過光をフィルタ A (1204)～D (1207) を通して、CCD カメラ 1208 に入射させ、それらの透過パターン情報を得る。

## 【0038】

これにより、例えば、図 11 における微小開口アレイ A (1102) と微小開口アレイ B (1103) のように同じ形状のパターンをそれぞれ透過した光に対し、波長の異なるバンドパスフィルタを透過させて、比較することにより、あるいは、波長の異なる 2 つの単色光を照射し、それらの透過光強度を比較することにより、照射光強度に依存しない相対的なスペクトル情報を得ることができる。

具体的には、図 3 に示すように共鳴ピーク位置から対照的に波長をずらした波長  $\lambda_0$  および  $\lambda_1$  の二波長で光強度信号を検出し、比較するようにしておけば、センシングの反応後に、信号の変化方向が逆になるため、入射光強度の変化や入射角度の変化等の誤差要因の影響を除外したより高感度の検出が可能となる。

## 【0039】

また同じく、微小開口アレイ A (1102) と微小開口アレイ B (1103) のような同じ形状のパターンの開口内に、種類の異なるセンサ材料を設け、それぞれの微小開口アレイを透過した光を独立に検出することにより、複数のセンシング情報を同時に得ることができる。また、それらの相対比較を行うことにより、差動検出による高感度検出が可能となる。

#### 【0040】

この他、微小開口ピッチや配列方向の異なるパターンや 2 次元パターンとの間の比較を行うことにより、異なる情報を同時に得ることが可能である。微小開口のピッチやサイズが異なるパターンを用い、信号のピーク位置を変化させることにより、信号を検出するスペクトル領域を自由に選択することができる。これにより、複数の光波長において検出が可能となるため、本実施例のように多チャンネルのセンサ媒体が小型集積化されていても干渉フィルタ等を用いて容易に信号分離が可能である。

#### 【0041】

##### [実施例 6]

図 13 に、本発明の実施例 6 におけるセンサ媒体をマイクロ化学分析システム ( $\mu$ -TAS: Micro Total Analysis System や Lab-on-a-chip と呼ばれる) に一体形成した構成例を示す。

図 13 に示すマイクロ化学分析システム 1301 において、試料液注入部 1302 から注入された被検査液が流路 1304 を通って、反応液注入部 1303 から注入された反応液と反応したのち、検出部 1305 に到達する。検出部 1305 には、図に拡大して示したように本発明の原理に基づく検出のための金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造 1306 が設けられている。被検査液は微小スリット開口 1306 内部にしみ込み、金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造 1306 内部のセンサ材料と反応する。この検出部 1305 に対して励起光 1307 が照射され、微小スリット開口 1306 から発生する蛍光 1308 をレンズ 1309 で集光し、フィルタ 1310 を通した後、光電子増倍管 1311 で検出する。

## 【0042】

図14に、本実施例における別の構成例であるセンサ媒体をDNAチップやプロテインチップに一体形成した例を示す。

図14に示すDNAチップ／プロテインチップ1401の各検出セル1402にはそれぞれ、金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造1403が設けられており、金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造1403内側面にセンサ材料が設けられている。これに励起光1404を照射し、各検出セルから発生する蛍光1405のパターンをレンズ1406を用いてCCDカメラ1407面に結像させ、パターン情報を得る。

以上のように、本発明におけるセンサ媒体は、各種センサに組み合わせて用いることができ、これにより、信号強度を増すことができ、より高精度な検出が可能となる。

## 【0043】

## 【発明の効果】

本発明によれば、センサ媒体における周期構造の周期が、この周期構造とセンサ材料との界面に生じる表面プラズモンポラリトン（SPP）波の波長の整数倍と略一致するように構成することで、金属薄膜の上側の面内を伝搬するSPP波が共鳴的に位相をそろえ、振幅を増大させて微小開口に集まるようになるため、微小開口の下側で散乱されて生じる透過光は、微小開口に直接照射され透過する成分よりも、金属薄膜の上側の面内を長い距離にわたって伝搬してきたSPP波に由来する成分が大半となる。

SPP波は、金属薄膜とセンサ材料の界面を伝搬する際に、センサ材料の誘電率変化や膜厚変化、すなわち、センサ材料と被検査物との反応の程度に応じた波長変化を伴っている。

したがって、上記の透過光を検出することでセンサ材料と被検査物との反応の程度の情報を有するSPP波に由来する成分を選択的に検出することができるため、センサ感度のさらなる向上を図ることが可能となる化学センサ、化学センサ装置を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

**【図 1】**

本発明の実施の形態における化学センサ装置に用いるセンサ媒体の構成を示す断面図である。

**【図 2】**

本発明の実施の形態におけるセンサ媒体における微小開口の周期配列の構成例を示す図であり、(a) は金属薄膜中に微小スリット開口アレイが各開口の短辺を図中  $x$  方向に、長辺を  $y$  方向に揃え、 $x$  方向に周期配列して形成した構成例を示す図であり、(b) は金属薄膜中に微小開口 2 次元アレイが  $x$  方向、 $y$  方向それぞれに周期配列して形成した構成例を示す図である。

**【図 3】**

本発明の実施の形態におけるセンサ媒体における透過光強度スペクトルの一例を示す図である。

**【図 4】**

本発明の実施の形態における隣り合う開口を通して周回する SPP 波の伝搬経路を示す図である。

**【図 5】**

本発明の実施例 1 におけるセンサ媒体を用いた化学センサ装置の構成を示す図である。

**【図 6】**

本発明の実施例 1 におけるセンサ媒体の作製法について説明する図である。

**【図 7】**

本発明の実施例 1 におけるセンサ媒体の作製法として、ナノモールド法による場合について説明する図である。

**【図 8】**

本発明の実施例 2 におけるセンサ媒体の金属薄膜上に設けるパターンアレイ形状の構成を示す図であり、(a) はその断面図、(b)、(c) は上面図である。

**【図 9】**

本発明の実施例 3 におけるセンサ媒体の金属薄膜上に設けるパターンアレイ形

状の構成を示す図であり、(a)はその断面図、(b)は上面図である。

【図 10】

本発明の実施例 4 における基板にプリズムを用いたセンサ媒体の構成を示す図である。

【図 11】

本発明の実施例 5 における金属薄膜中に複数のスリットや 2 次元の微小開口アレイを設けた、多チャンネルセンサ媒体の構成を示す図である。

【図 12】

図 11 の多チャンネルセンサ媒体を用いて構成した多チャンネルセンサ装置の構成を示す図である。

【図 13】

本発明の実施例 6 におけるセンサ媒体をマイクロ化学分析システムに一体形成した構成例を示す図である。

【図 14】

本発明の実施例 6 における別の構成例であるセンサ媒体を DNA チップやプロテインチップに一体形成した例を示す図である。

【符号の説明】

- 101：透明基板
- 102：金属薄膜
- 103：微小開口
- 104：センサ材料
- 105：入射光
- 106：透過光
- 107：角部
- 201：金属薄膜
- 202：微小スリット開口アレイ
- 203：微小開口 2 次元アレイ
- 401：A 部分
- 402：B 部分



403 : C 部分  
404 : D 部分  
501 : タングステンランプ  
502 : コリメータレンズ  
503 : センサ媒体  
504 : 分光器  
505 : マルチチャンネルアナライザ  
601 : 石英基板  
602 : 金属薄膜  
603 : 電子線レジスト  
604 : 微小開口  
605 : センサ材料  
701 : 石英基板  
702 : 金属薄膜  
703 : レプリカ原盤  
704 : 微小開口  
801 : 金属薄膜  
802 : 微小開口  
803 : 微小凹凸構造アレイ  
804 : 同心円状微小凹凸アレイ  
805 : 2次元微小凹凸アレイ  
901 : 透明基板  
902 : 金属微粒子  
1001 : プリズム  
1002 : 金属微粒子／微小開口や微小凹凸構造を設けた金属薄膜  
1003 : 入射光  
1004 : 反射光  
1005 : 入射光の波面  
1101 : 金属薄膜

- 1102：微小開口アレイ A
- 1103：微小開口アレイ B
- 1104：微小開口アレイ C
- 1105：微小開口アレイ D
- 1106：微小開口アレイ E
- 1201：タングステンランプ
- 1202：コリメータレンズ
- 1203：多チャンネルセンサ媒体
- 1204：フィルタ A
- 1205：フィルタ B
- 1206：フィルタ C
- 1207：フィルタ D
- 1208：CCDカメラ
- 1301：マイクロ化学分析システム
- 1302：試料液注入部
- 1303：反応液注入部
- 1304：流路
- 1305：検出部
- 1306：金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造
- 1307：励起光
- 1308：蛍光
- 1309：レンズ
- 1310：フィルタ
- 1311：光電子増倍管
- 1401：DNAチップ／プロテインチップ
- 1402：検出セル
- 1403：金属微粒子または微小開口や微小凹凸構造
- 1404：励起光
- 1405：蛍光

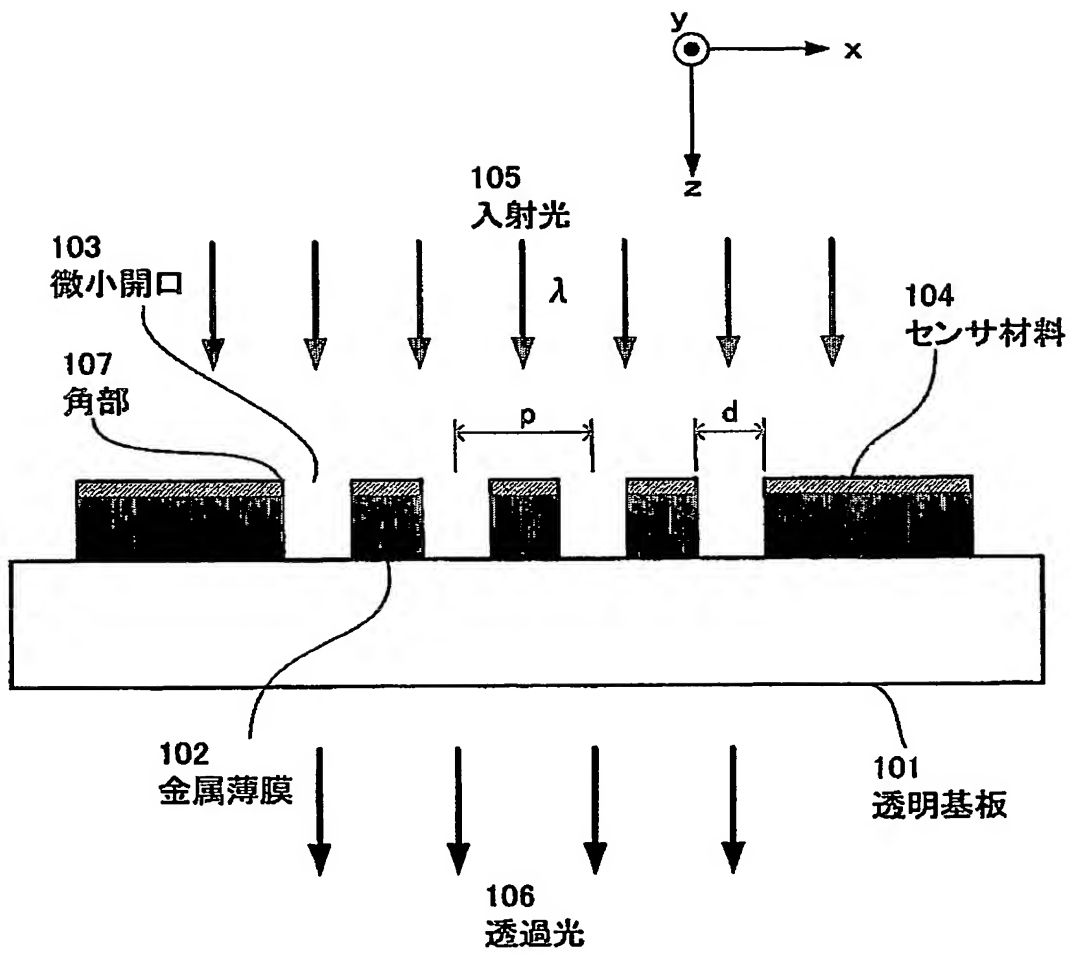
1 4 0 6 : レンズ

1 4 0 7 : C C D カメラ

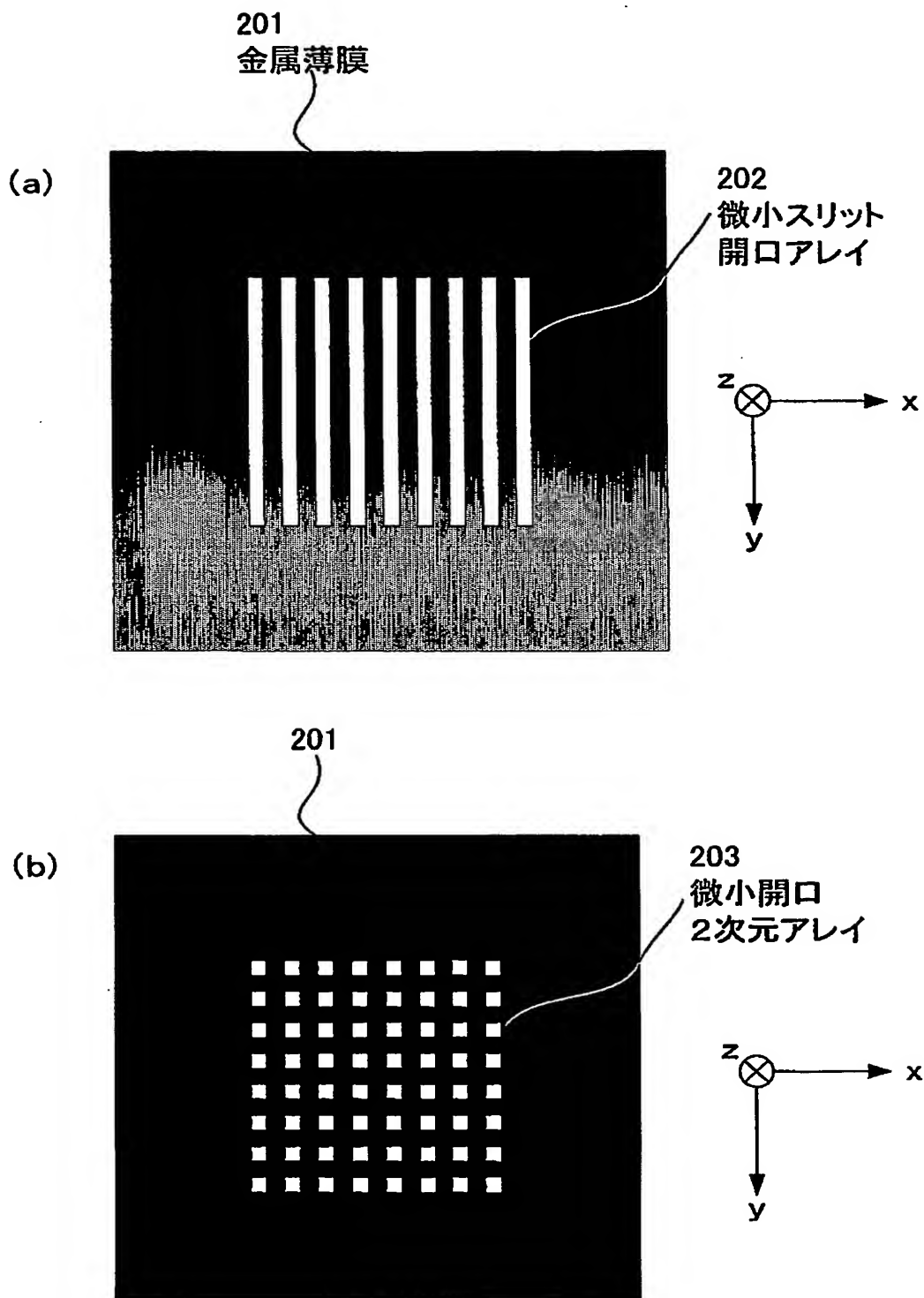
【書類名】

図面

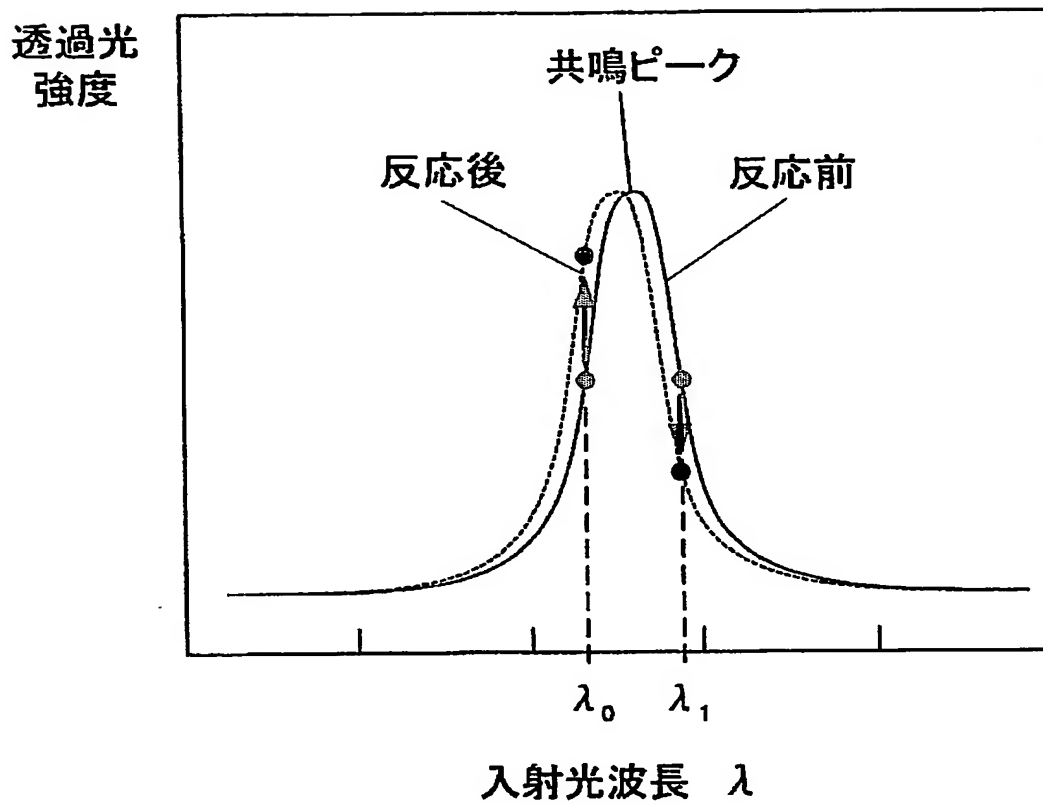
【図 1】



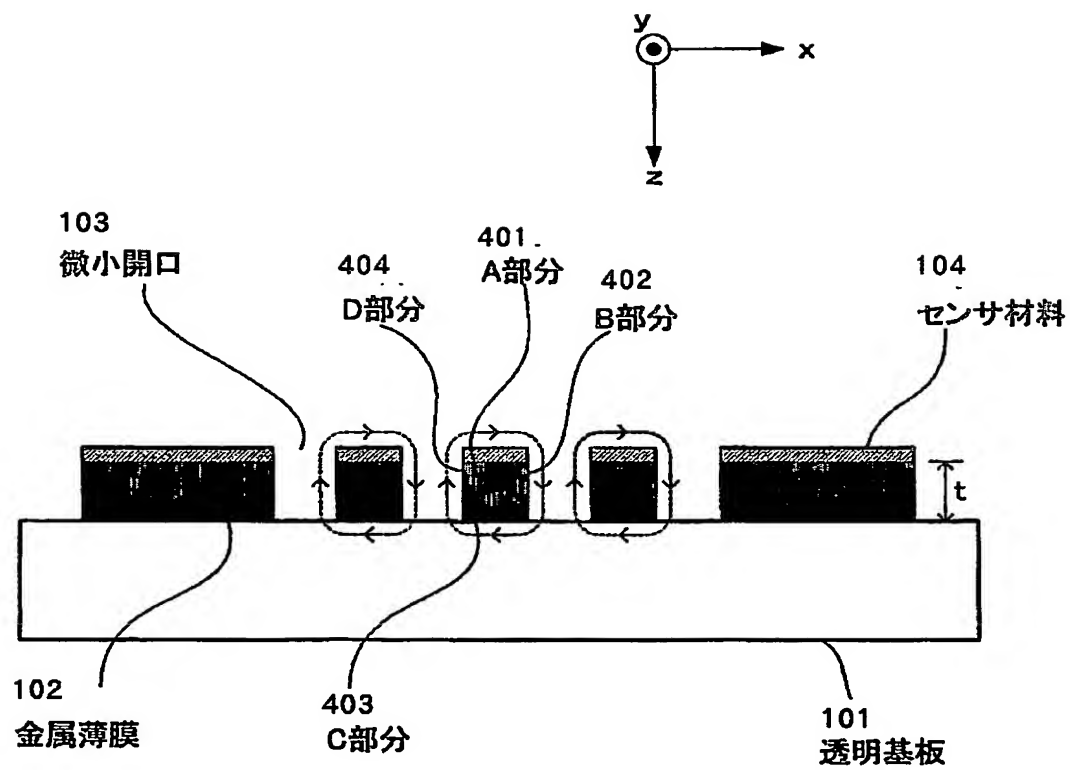
【図 2】



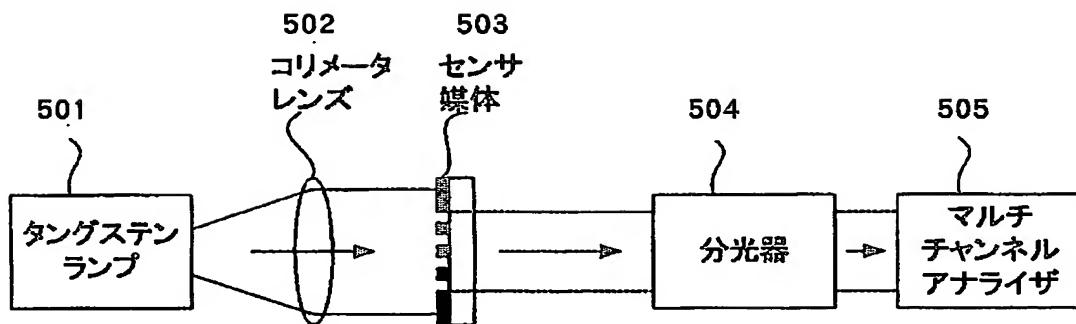
【図 3】



【図 4】

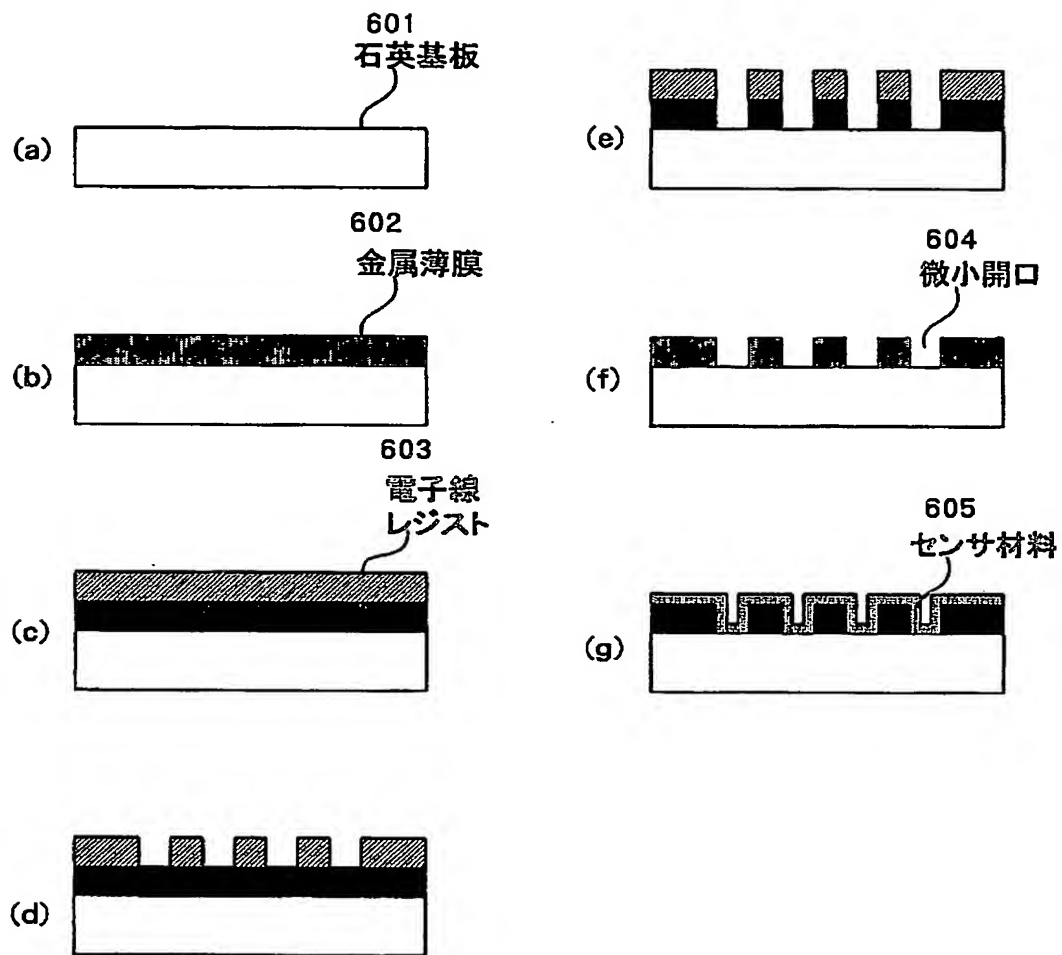


【図 5】

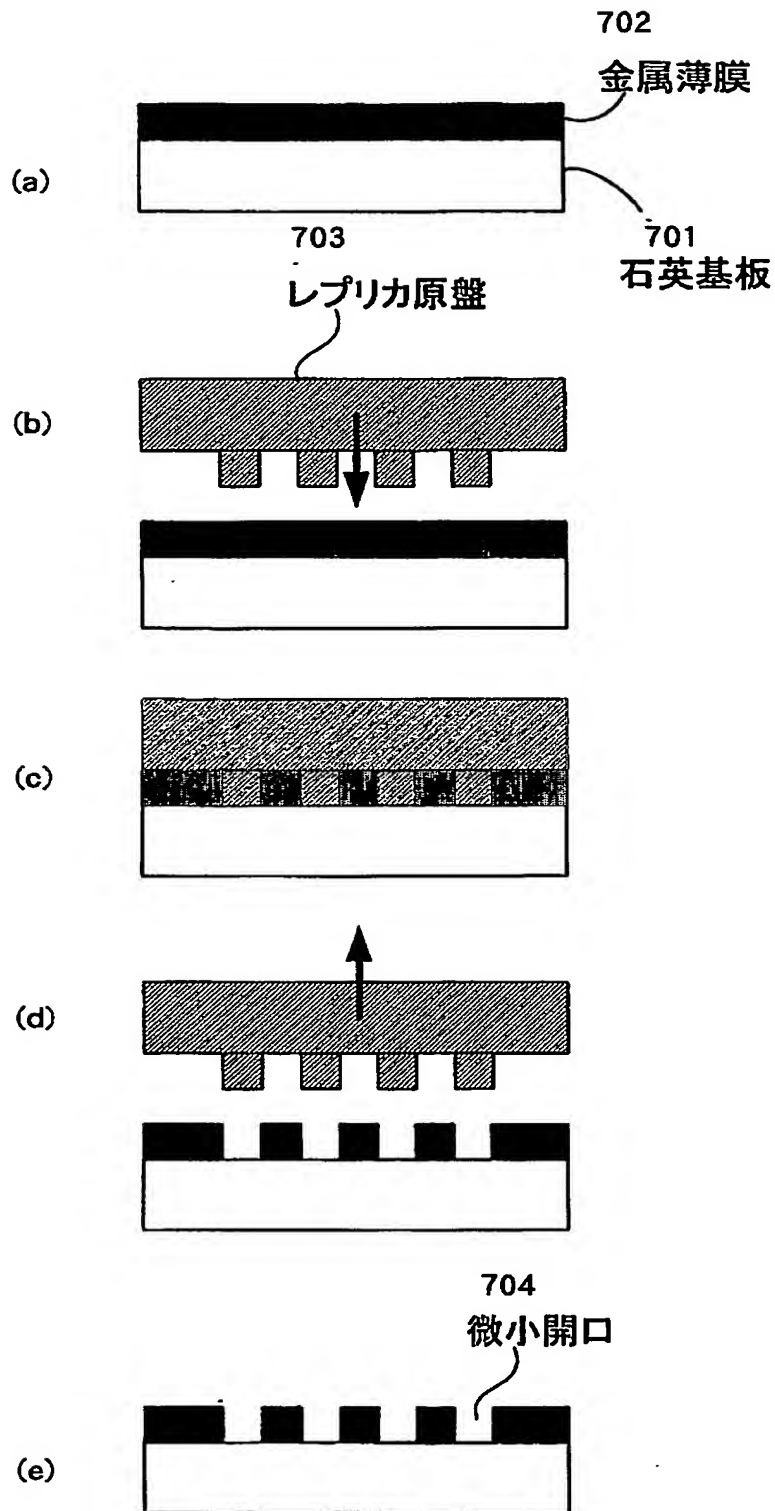




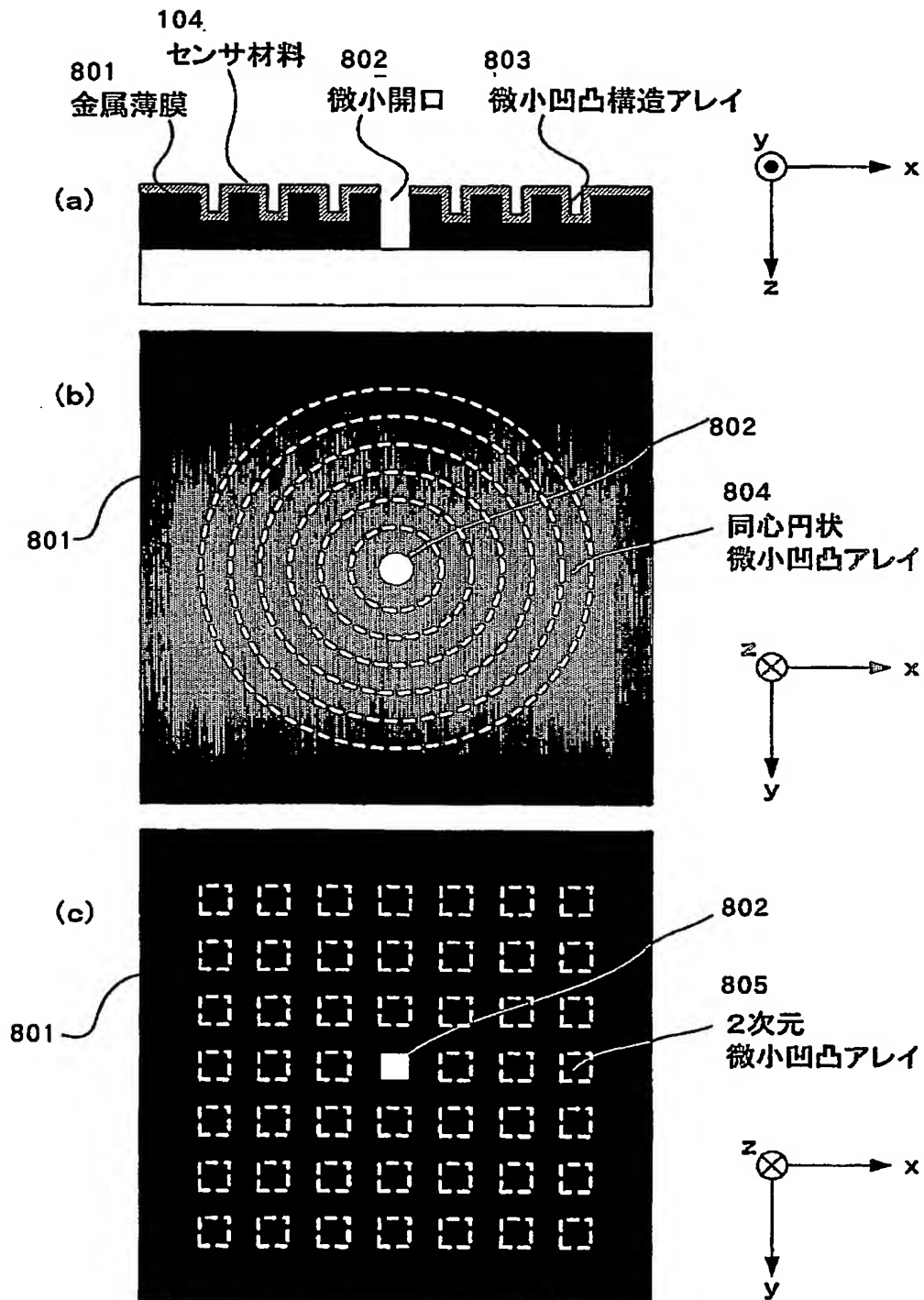
【図 6】



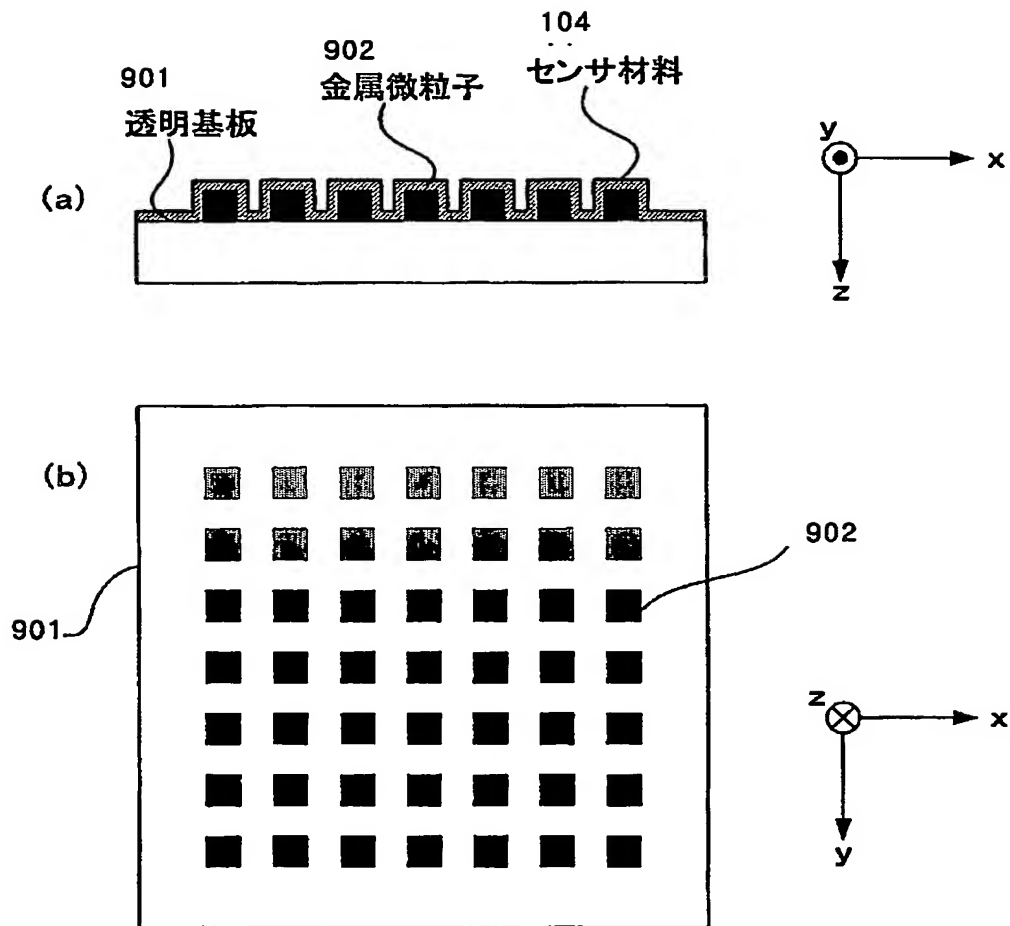
【図 7】



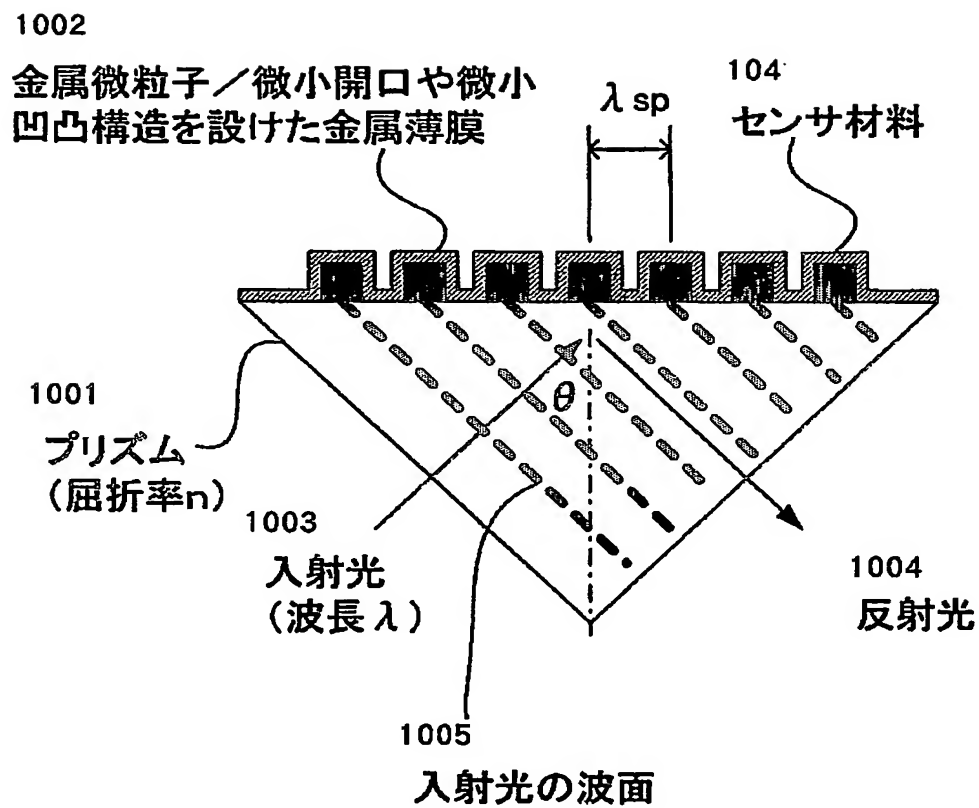
【図 8】



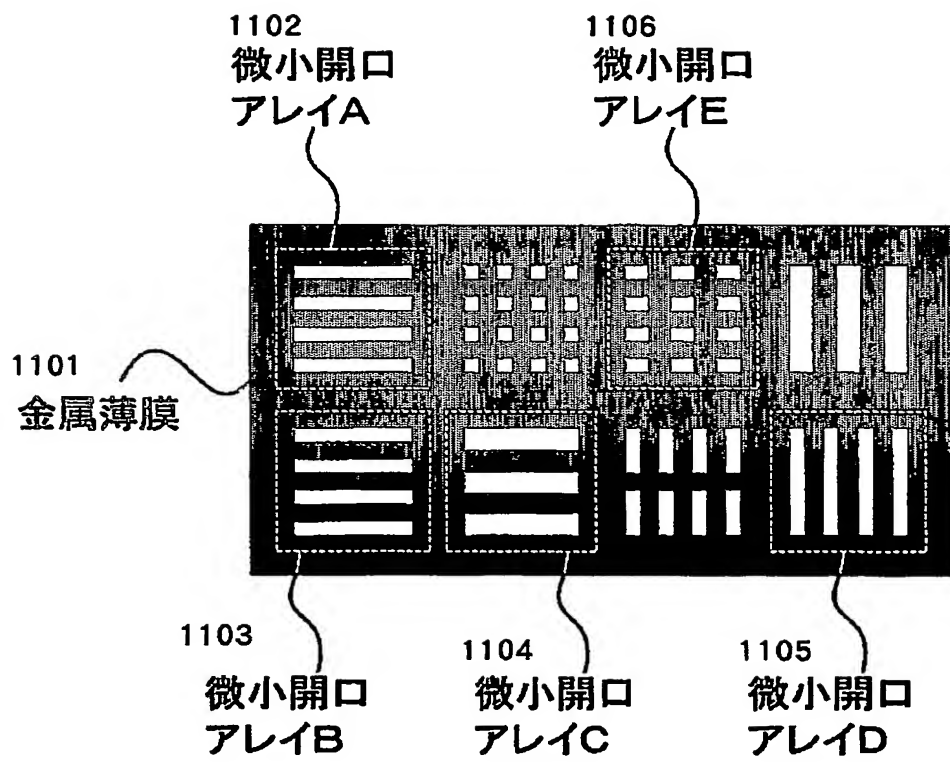
【図 9】



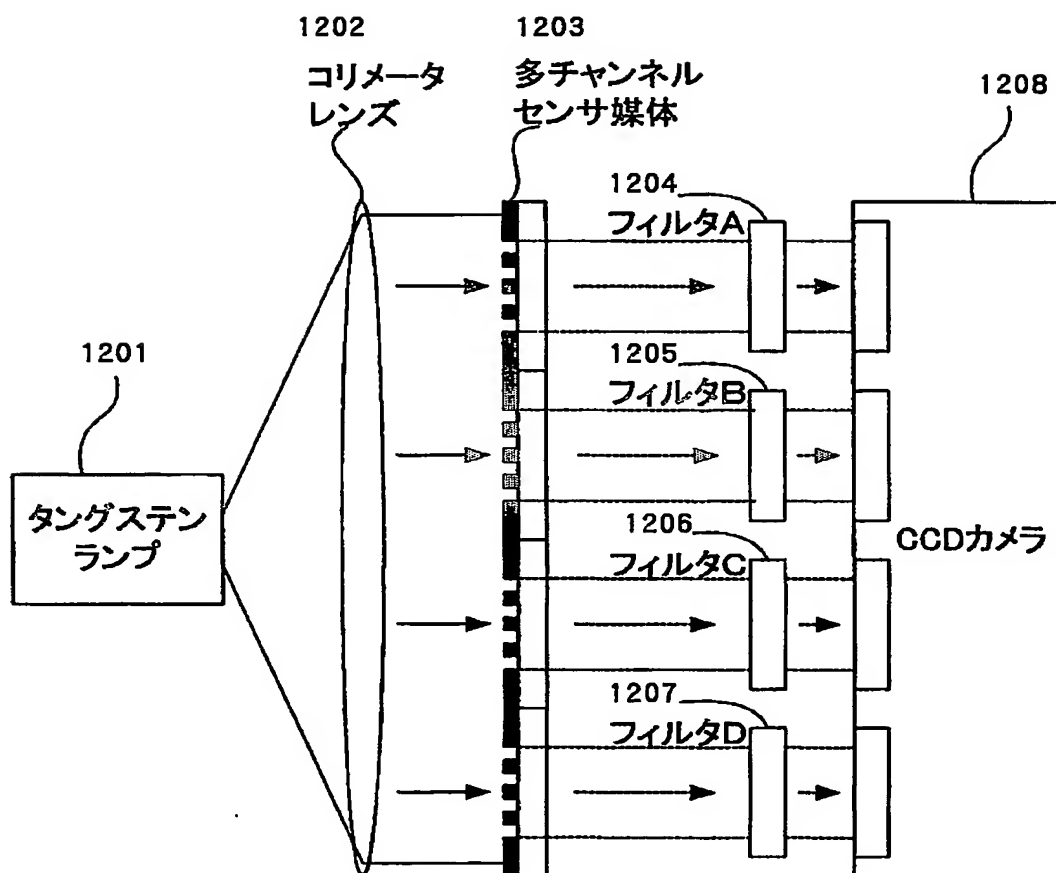
【図10】



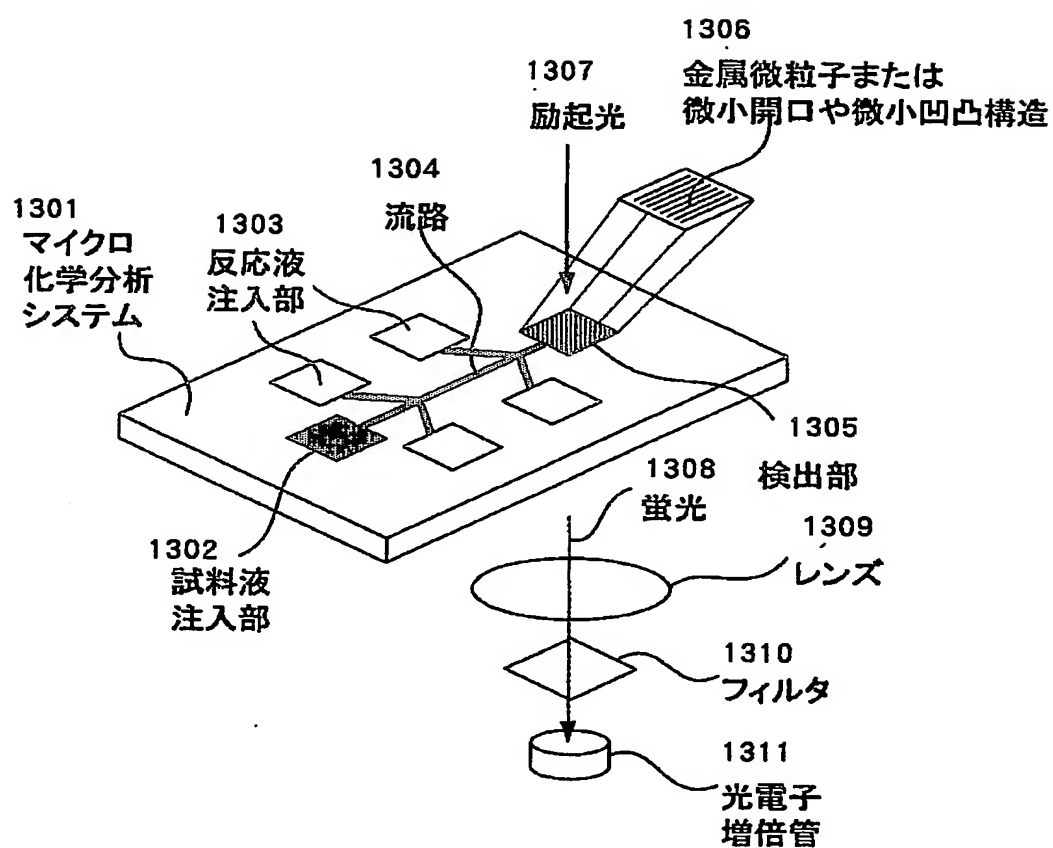
【図 11】



【図12】

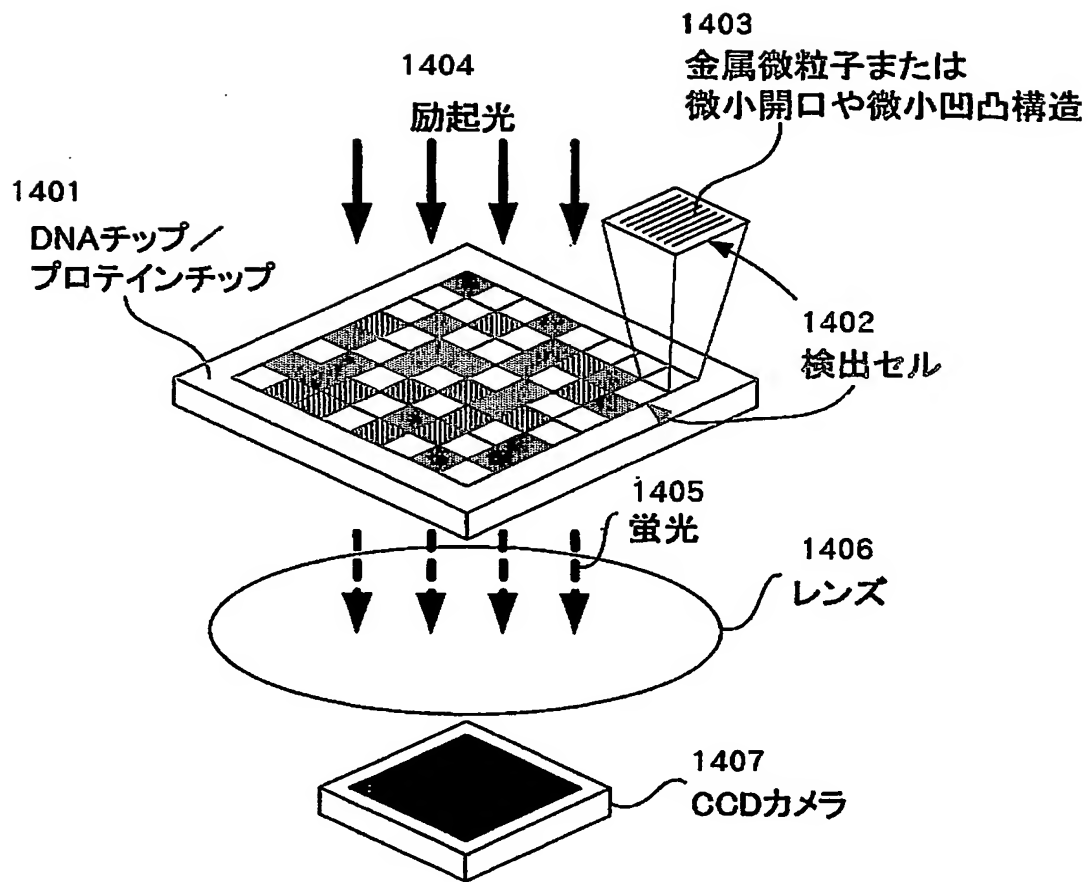


【図 13】





【図 14】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 センサ感度のさらなる向上を図ることが可能となる化学センサ、化学センサ装置を提供する。

【解決手段】 センサ材料を含むセンサ媒体面を伝播させた表面プラズモンポラリトン波の強度によって、前記センサ材料の被検物との反応の検出に用いる化学センサであって、前記センサ媒体が、周期構造（金属薄膜 102）と該周期構造上に設けられセンサ材料 104 を有し、前記周期構造とセンサ材料とが接する界面に照射された照射光 105 によって発生する表面プラズモンポラリトン波の波長の整数倍が、前記周期構造の周期と、略一致する構成を有する。

【選択図】

図 1

特願 2003-177911

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**